

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172472

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08K 7/18  
H01L 23/29  
H01L 23/31

(21)Application number : 11-364337

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1999

(72)Inventor : YOSHINO MASACHIKA  
TAKEI MINORU  
SHIOBARA TOSHIO

## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high thermal conductivity epoxy resin composition which is characterized in that the composition is compounded with >90 mass %, based on the whole filler, of spherical cristobalite as an inorganic filler in an epoxy resin composition comprising an epoxy resin, a curing agent and the inorganic filler as essential components.

SOLUTION: This epoxy resin composition containing spherical cristobalite has excellent fluidity, slight abrasion of molds and provides a cured material having high thermal conductivity by making the composition include a specific amount of spherical cristobalite as the inorganic filler. Consequently, the epoxy resin composition containing the spherical cristobalite is suitably useful as a semiconductor sealing material even for an ultra-advanced device.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-172472

(P 2001-172472A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001. 6. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	4J002
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	4M109
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-364337

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 吉野 正親

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 武井 稔

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤として球状クリストバライトを充填剤全体の90質量%を超えて配合してなることを特徴とする高熱伝導性エポキシ樹脂組成物。

【効果】 本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、無機質充填剤として球状クリストバライトを特定量配合することにより、流動性が良好であり、金型摩耗が少なく、高熱伝導化の硬化物を与える。従って、本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、半導体封止材料として最先端デバイス用としても好適に利用することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤として球状クリストバライトを充填剤全体の 90 質量%を超えて配合してなることを特徴とする高熱伝導性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 球状クリストバライトが、平均粒径 0.3~50  $\mu\text{m}$  でかつ最大粒径 150  $\mu\text{m}$  以下の球状溶融シリカのクリストバライト化物である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 硬化物の熱伝導率が 2.0 W/mK 以上である請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 半導体封止用である請求項 1, 2 又は 3 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流動性が良好であり、金型摩耗が少なく、高熱伝導性を有する硬化物を与え、最先端の薄型パッケージ用封止剤等としても好適に使用することができる球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】半導体パッケージ用封止剤、特にダイオード・トランジスタを含んだ半導体素子用封止剤としての樹脂組成物においては、半導体素子に大電流が流れるため半導体装置の発熱が大きく、この熱を逃がすため熱伝導率の高い結晶性シリカの高充填により熱伝導率を高くしたエポキシ樹脂組成物が用いられている。しかしながら、結晶性シリカを高充填すると組成物の流動性が悪くなり過ぎトランスファの成形ができなくなったり、また、金型摩耗が激しくなる等の欠点があり、結晶性シリカの高充填にも限界があった。

【0003】このような問題に対し、アルミナ、特に球状のアルミナを混合することで上記問題点を解決しようとする試みは古くから行われている。しかしながら、イオン性の不純物を含まない球状のアルミナは製造が容易でなくコスト的な問題が起こっている。

【0004】本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、流動性が良好であり、金型摩耗が少なく、高熱伝導性を有する硬化物を与える球状クリストバライトを含有する高熱伝導性エポキシ樹脂組成物及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本

発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤として球状クリストバライトを充填剤全体の 90 質量%を超えて配合することにより、流動性が良好であり、金型摩耗が少なく、高熱伝導性を有する硬化物を与える球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物が得られることを見出した。

【0006】即ち、球状の溶融シリカは現在の半導体パッケージ用封止エポキシ樹脂組成物に多量に使用されていて、その粒度、供給、単価も安定している。この球状溶融シリカをクリストバライト化したものを多量に使用することにより、流動性が良く、金型摩耗が少ない、高熱伝導性を有するエポキシ樹脂組成物が可能であることを見出した。

【0007】この場合、無機質充填剤として球状クリストバライトを充填剤全体の 1~90 重量%配合したエポキシ樹脂組成物は提案されている（特願平 10-122805 号）が、充填剤全体の 90 質量%を超えて球状クリストバライトを配合した場合、流動性が良好で、金型摩耗が少なく、大電流による高発熱タイプの半導体素子の封止にも十分供し得る高熱伝導化が可能なることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

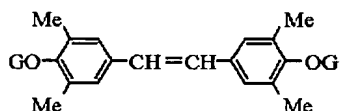
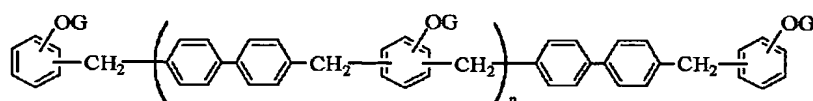
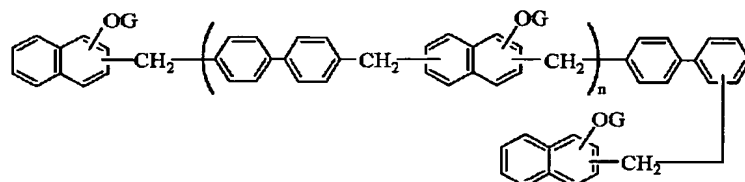
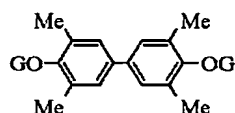
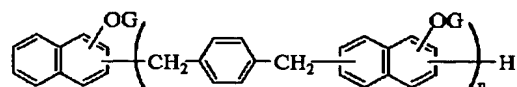
【0008】従って、本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤として球状クリストバライトを充填剤全体の 90 質量%を超えて配合してなることを特徴とする球状クリストバライトを含有する高熱伝導性エポキシ樹脂組成物及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供する。

【0009】以下、本発明について詳細に説明すると、本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤を必須成分としてなるものである。

【0010】本発明で使用するエポキシ樹脂としては、従来から公知の一分子あたり 2 個以上のエポキシ基を持ったものであればいかなるものでも使用することができる。特にビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアルキル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂などが例示される。これらエポキシ樹脂の中でも下記構造式で示される液晶構造を有するものが望ましい。

## 【0011】

【化 1】

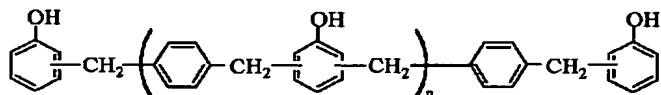
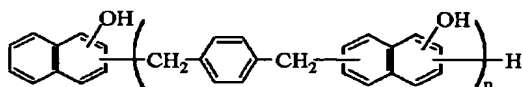
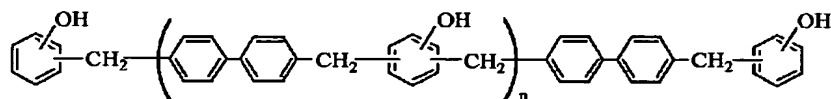
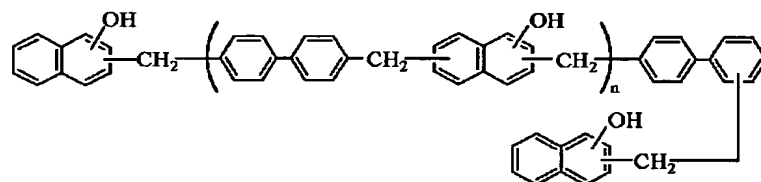


\* (フェノール樹脂)であればいかなるものでも使用可能である。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、トリフェノールアルカン型樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、ビスフェニル型フェノール樹脂、シクロペンタジエン型フェノール樹脂や下記構造のフェノール性水酸基を含有するものなどが例示される。

30

【0014】

【化2】



(nは0～10の整数、好ましくは1～5の整数である。)

【0015】上記フェノール樹脂もエポキシ樹脂同様、120℃で抽出される塩素イオンやナトリウムイオンなどはいずれも10ppm以下、特に5ppm以下であることが望ましい。

【0016】エポキシ樹脂とフェノール樹脂との使用割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1モルに対してフェノール樹脂中のフェノール性水酸基が0.5~1.6モル、特に0.6~1.4モルとなる範囲が好適である。フェノール性水酸基の割合が0.5モル未満では、水酸基が不足してエポキシ基の単独重合の割合が多くなり、ガラス転移温度が低くなる場合があり、1.6モルを超えるとフェノール性水酸基の比率が高くなり、反応性が低下する他、架橋密度が低く十分な強度が得られないものとなる場合がある。

【0017】更に、本発明では、硬化促進剤を配合することが好ましい。硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボランや、2,6-位、2,4,6-位がメトキシ基で置換されたトリフェニルホスフィンの誘導体或いはテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートなどのこれらの4級塩などの有機リン系化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、α-メチルベンジルジメチルアミン等の第3級アミン化合物、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7,6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7,1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のジアザビシクロウンデセン系化合物(シクロアミジン系誘導体)、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などを使用することができる。硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の合計量100質量部に対して0.01~10質量部が好ましい。

【0018】本発明組成物は、無機質充填剤として球状クリストバライトを配合することを特徴とするものである。

【0019】ここで、上記球状クリストバライトは、従来公知の製法で製造された球状溶融シリカのクリストバライト化により得ることができるが、原料としての球状溶融シリカとしては、平均粒径が0.3~50μm、特に0.3~30μm、とりわけ0.3~20μmで最大粒径が150μm以下、特に100μm以下、とりわけ75μm以下のものが望ましい。平均粒径が50μmを超えると、粒径が粗くなりすぎてゲートづまりや金型摩

耗を引き起こしやすくなる場合があり、平均粒径が0.3μm未満では粒子が細くなりすぎて多量に充填することができなくなる場合がある。また、最大粒径が150μmを超えると、粒径が粗くなりすぎてゲートづまりや金型摩耗を引き起こしやすくなる場合がある。なお、ここでの平均粒径は、例えばレーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均(メジアン径)等として求めることができる。

【0020】また、球状溶融シリカは、不純物として含まれるアルカリ金属やハロゲン元素量がそれぞれ20ppm以下、特に10ppm以下であることが好ましい。いずれかの不純物量が20ppmを超える球状溶融シリカをクリストバライト化したものを充填剤として使用すると、耐湿性低下が生ずる場合がある。なお、上記アルカリ金属やハロゲン元素量は、具体的には、試料10gを250ccのプラスチック容器に入れ、純水100ccを加え、30分間振とう後、95℃の恒温槽で20時間放置し、次いで試料を分離した後の抽出水のアルカリ金属やハロゲン元素量をイオンクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0021】更に、本発明では、原料の球状溶融シリカがその形状及び粒度分布を維持したまま溶融状態からクリストバライトに結晶化されるので、特に不純物としてウランやトリウム含有量が非常に少ないもの、具体的にウラン、トリウム含有量が1ppb以下である高純度合成球状シリカを原料として用いると、メモリーデバイス用に好適な球状クリストバライトを得ることができる。

【0022】本発明では、このような球状溶融シリカを1200~1600℃、特に1300~1500℃の高温で5~24時間加熱し、結晶を確実に成長させた後、20~50時間かけてゆっくりと室温まで冷却することでクリストバライト化させることができる。なおこの場合、昇温速度は室温から所定の温度まで10~100℃/分が好適である。加熱温度が1200℃未満では完全にクリストバライト化するのに長時間要する場合があり、1600℃を超えると球状溶融シリカ粒子同士が融着し、元の粒度分布を維持しなくなる場合がある。また、加熱時間が5時間未満では結晶化が不十分となる場合があり、24時間を超えると結晶化には十分な時間であるが、高温で長時間維持しなければならないことからコストアップを招いてしまう場合がある。

【0023】このようにして得られる球状クリストバライトは、原料の溶融シリカの形状、粒度分布をそのまま維持し得ることから、エポキシ樹脂への充填量を高くすることができ、かつ熱伝導率も向上させることができる。更に、形状が球状であるため、流動性が良好で、金型摩耗も非常に少ない組成物が得られる特徴がある。

【0024】上記球状クリストバライトは、予めシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウ

ム系カップリング剤などのカップリング剤で表面を処理して使用してもよい。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物には、無機質充填剤として上記の球状クリストバライト以外の無機質充填剤を配合することができる。他の無機質充填剤としては、例えばボールミルなどで粉碎した熔融シリカ、火炎熔融することで得られる球状シリカ、ゾルゲル法などで製造される球状シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、チッ化アルミ、チッ化珪素、マグネシア、マグネシウムシリケートなどが挙げられる。なお、エポキシ樹脂組成物に無機質充填剤を高充填するには、使用する充填剤全てが球状のものであることが望ましい。他の無機質充填剤としては、特に球状熔融シリカが好適である。

【0026】本発明においては、上記球状クリストバライトを全無機質充填剤の90質量%を超え100質量%までの範囲、例えば91~100質量%、好ましくは91.4~100質量%の範囲で配合する。全無機質充填剤中の球状クリストバライトの含有量が90質量%以下では、高発熱タイプの半導体素子の封止に必要なとされるのに十分な高熱伝導化（通常、2.0W/mK以上）を達成することができない。

【0027】無機質充填剤の総使用量は、通常、エポキシ樹脂と硬化剤の総量100質量部に対して300~1200質量部、特に500~1000質量部、とりわけ600~1000質量部が好適である。無機質充填剤の使用量が300質量部未満では、熱伝導率を十分に上げることができない上、吸水率も多くなり半田リフローの際の温度でパッケージにクラックが入ってしまう場合があり、1200質量部を超えると粘度が高くなりすぎて成形できなくなってしまう場合がある。

【0028】更に、本発明組成物には、チクソ性付与のためアエロジルなどのヒュームドシリカを添加することもできる。この種のヒュームドシリカを使用する場合は、予めボールミル等の混合装置を用いて他の充填剤と均一に混合した後、使用したほうがよい。

【0029】また、本発明の組成物には、従来から公知のシリコーンゴムやゲルなどの粉末、シリコーン変性エポキシ樹脂やシリコーン変性フェノール樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレンよりなる熱可塑性樹脂などを低応力化剤として添加してもよい。なお、これら樹脂の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0030】また更に、任意成分としてシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カッ

プリング剤などのカップリング剤やカーボンブラックなどの着色剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーンオイルなどの濡れ向上剤や消泡剤なども場合によっては添加することができる。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0031】本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、上記した諸原料を高速混合機などを用い、均一に混合した後、二本ロールや連続混練装置などで十分混練することにより製造することができる。混練温度としては、50~110℃が望ましい。混練後は、薄くシート化し、冷却、粉碎することでエポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0032】上記球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物は、熱伝導率が2.0W/mK以上であることが好ましい。熱伝導率が2.0W/mKより小さいと、封止された半導体装置から発生した熱を逃がすことができず、半導体装置の作動を遅らせたり誤作動を招いたりするため、熱伝導率が2.0W/mK以上であることが好ましい。また、半導体装置がダイオード・トランジスタなどの個別半導体（ディスクリート）を含む場合、半導体素子に大電流が流れるため半導体装置の発熱が大きく、熱伝導率が2.1W/mK以上であることが更に好ましい。

【0033】

【発明の効果】本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、無機質充填剤として球状クリストバライトを特定量配合することにより、流動性が良好であり、金型摩耗が少なく、高熱伝導化の硬化物を与える。従って、本発明の球状クリストバライトを含有するエポキシ樹脂組成物は、半導体封止材料として最先端デバイス用としても好適に利用することができる。

【0034】

【実施例】以下、調製例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において%はいずれも質量%、部は質量部を示す。

【0035】〔調製例〕表1に示す粒度分布を有する球状熔融シリカを1500℃で20時間放置した後、毎時100℃の割合で温度を下げ、25℃まで冷却した。得られた球状クリストバライトを電子顕微鏡で測定し、形状を確認した後、粒度分布及びX線回折により結晶構造を確認した。粒度分布を表1に示す。

【0036】

【表1】

		原料球状溶融シリカ	本発明品 (球状クリストバライト)
粒度分布 (累積質量%)	96 $\mu$ m以下	100.0	100.0
	64 $\mu$ m以下	95.8	96.7
	48 $\mu$ m以下	88.4	90.8
	24 $\mu$ m以下	60.1	62.2
	12 $\mu$ m以下	39.9	42.9
	6 $\mu$ m以下	22.5	25.8
	3 $\mu$ m以下	13.3	14.2
	1.5 $\mu$ m以下	4.4	5.6
平均粒径( $\mu$ m)		17.3	16.2
真比重		2.2	2.36
比表面積( $m^2/g$ )		0.9	1.0

【0037】〔実施例1～4、比較例1～4〕上記で得られた球状クリストバライト及び表2に示す成分を表2に示す割合で秤取り、高速混合装置で10分間混合攪拌した後、連続押し出し機で混練することでエポキシ樹脂組成物を得た。

【0038】得られたエポキシ樹脂組成物につき下記の諸物性を測定した。結果を表2に示す。

スパイラルフロー：成形温度175℃、成形圧力6.9 N/mm<sup>2</sup>でトランスファー成形することでスパイラルフローを測定した。

ゲル化時間：175℃の熱板でエポキシ樹脂組成物がゲルになるまでの時間を測定した。

溶融粘度：高化式フローテスターを用い、10kgの加\*

\*圧下、直径1mmのノズルを用い、温度175℃で粘度を測定した。

熱伝導率：Anter-2021（米Anter社製）にて測定した。

ワイヤー変形：2連QFPマトリックスフレーム（サンプル数＝10）を用い、成形温度175℃、成形圧力6.9 N/mm<sup>2</sup>でマルチブランジャー装置を使用し、トランスファー成形した。成形したQFPパッケージを軟X線装置を用いて調べ、変形の有無を確認した。

○：ワイヤー変形なし

×：ワイヤー変形あり

【0039】

【表2】

成分（質量部）	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
球状クリストバライト	530	580	540	530	-	-	500	500
結晶シリカ	50	-	20	50	580	-	80	-
球状溶融シリカ	-	-	20	-	-	480	-	70
EOCN-1020-55	10	10	10	12	10	10	10	10
YX-4000H	45	45	45	47	45	45	45	45
IP-100	5	5	5	-	5	5	5	5
TD2131	33	33	33	35	33	33	33	33
三酸化アンチモン	10	10	10	10	10	10	10	10
BREN-S	7	7	7	7	7	7	7	7
カチオン性リソグ	1	1	1	1	1	1	1	1
トリフェニルホスフィン	1	1	1	1	1	1	1	1
スパイラルフロー（cm）	91	102	105	85	20	150	18	94
ゲル化時間（sec）	15	14	16	15	13	17	13	17
溶融粘度（Pa・s）	13	11	8	21	180	5	178	12
熱伝導率（W/mK）	2.41	2.29	2.20	2.45	2.51	0.73	2.31	1.80
ワイヤー変形	○	○	○	○	×	○	×	○

球状溶融シリカ：クリストバライト化する以前の原料球状溶融シリカ（平均粒径17.3  $\mu$ m）

結晶シリカ：クリスタライト3K（平均粒径30  $\mu$ m）、龍森（株）製

EOCN-1020-55: オークレゾールノボラック  
型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製

YX4000H: ビフェニル型エポキシ樹脂、油化シェ  
ル(株)製

IP-100: インデンオリゴマー、新日鐵化学(株)  
製

\*

\*TD2131: ノボラック型フェノール樹脂、大日本イ  
ンキ(株)製

BREN-S: 臭素化エポキシ樹脂、日本化薬(株)製  
三酸化アンチモン: 住友金属鉱山製

カルナバワックス: 日興ファインプロダクツ(株)製  
トリフェニルホスフィン: 北興化学製

---

フロントページの続き

(72)発明者 塩原 利夫  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CD001 CD031 CD041 CD051  
CD061 CD18 DJ017 FD017  
FD146 GQ05  
4M109 AA01 BA01 CA21 EA02 EB02  
EB03 EB09 EB12 EB13 EB16  
EC06